PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-255456

(43)Date of publication of application: 14.11.1991

(51)Int.CI.

GO3G 5/06

CO9B 47/04

(21)Application number : 02-401569

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

12.12.1990

(72)Inventor: OMORI HIROYUKI

(30)Priority

Priority number: 01321281

Priority date: 13.12.1989

Priority country: JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the dispersion stability of a coating liq. for a photosensitive layer, to ensure high sensitivity and to obtain a high-quality image by incorporating specified oxytitanium phthalocyanine and metal-free phthalocyanine into a photosensitive layer formed on an electrically conductive substrate.

CONSTITUTION: Oxytitanium phthalocyanine having strong peaks at 9.0° , 14.2° , 23.9° and 27.1° Bragg angles $(2,\pm0.2^{\circ})$ in CuK,, characteristic X-ray diffraction or oxytitanium phthalocyanine having strong peaks at 7.4° , 9.2° , 10.4° , 11.6° , 13.0° , 14.3° , 15.0° , 15.5° , 23.4° , 24.1° , 26.2° and 27.2° Bragg angles $(2,\pm0.2^{\circ})$ in CuK,, characteristic X-ray diffraction and metal-free phthalocyanine are incorporated into a photosensitive layer. A dispersion for the photosensitive layer having very high dispersion stability can be obtd., high sensitivity is ensured and a high-quality image is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

19日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

母 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-255456

Dint. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成3年(1991)11月14日

G 03 G 5/06 C 09 B 47/04 3 7 1

6906-2H 7537-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全20頁)

会発明の名称 電子写真感光体

②特 頭 平2-401569

❷出 顧 平2(1990)12月12日

優先権主張

②平1(1989)12月13日每日本(JP)③特頭 平1−321281

@発明者

大森 弘之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

①出願人

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

個代 理 人 弁理士 丸島 儀一

の【要約】

【目的】非常に分散安定性が良い感光層用分散被を調製することにより、高感度で高品質の画像が得られる電子 写真感光体を得る。

【構成】導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層がCuK α 特性 X 線回折におけるブラック角($2\theta\pm0.2^\circ$)が 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に強いビークを有するオキシチタニウムフタロシアニンまたはCuK α 特性 X 線回折におけるブラック角($2\theta\pm0.2^\circ$)が 7.4° 、 9.2° 、 10.4° 、 11.6° 、 13.0° 、 14.3° 、 15.0° 、 15.5° 、 23.4° 、 24.1° 、 26.2° および 27.2° に強いビークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有し、かつ無金属フタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【睿類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、 該感光層がCuKα特性X線回折におけるブラッグ角(2 θ ± 0 . 2°) が 9 . 0°、1 4 . 2°、2 3 . 9° および 2 7 . 1° に強いピークを有するオキシチ タニウムフタロシアニンまたはCuKα特性X線回折におけるブラッグ角(2 θ ± 0 . 2°) が 7 . 4°、9 . 2°、1 0 . 4°、1 1 . 6°、1 3 . 0°、1 4 . 3°、1 5 . 0°、1 5 . 5°、2 3 . 4°、2 4 . 1°、2 6 . 2° およ び 2 7 . 2° に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有し、 かつ無金属フタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記無金属フタロシアニンの含有量が前記オキシチタニウムフタロシアニンの0.1乃至30重量%である請求項1に記載の電子写真感光体

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は電子写真感光体に関し、さらに詳しくは感光層中に特定のオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを含有する電子写真感光体に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、端末用プリンターとして従来のインパクト型のプリンターに代わり、電子写真技術を応用したノンインパクト型のプリンターが広く普及してきている。これらは主としてレーザー光を光源とするレーザーピームプリンターであり、その光源としては、コスト、装置の大きさ等の点から半導体レーザーが用いられていることが多い。

[0003]

現在、主として用いられている半導体レーザーはその発振波長が790±20

nmと比較的長波長のため、これらの長波長の光に対して十分な感度を有する電子写真感光体の開発が進められている。

[0004]

感度は主に電荷発生物質の種類によって変わるものであり、多くの電荷発生物質が検討されている。

[0005]

代表的な電荷発生物質としてはフタロシアニン顔料、アゾ顔料、シアニン染料、アズレン染料、スクエアリウム染料などがある。

[0006]

その中で、長波長光に対して良好な感度を有する電荷発生物質として、近時アルミクロルフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシバナジウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンなどの金属フタロシアニンあるいは無金属フタロシアニンについての研究が多くなされている。

[0007]

このうち多くのフタロシアニン化合物では多くの結晶形の存在が知られており、例えば無金属フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 χ 型および χ 型などがあり、銅フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 η 型、および χ 型などがある。

[0008]

また、結晶型が電子写真特性(感度、耐久時の電位安定性等)および塗料化した場合の塗料特性にも大きな影響を与えることも一般に知られている。

[0009]

オキシチタニウムフタロシアニンに関しても上述のごとく無金属フタロシアニンや銅フタロシアニンなど、他のフタロシアニンと同様に多くの結晶が存在する。例えば、特開昭59-49544号公報(USP4,444,861)、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報(USP4,728,592)、特開昭62-67094号公報(USP4,664,997)、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-

198067号公報および特開昭64-17066号公報などに結晶形の異なるオキシチタニウムフタロシアニンが報告されている。

[0010]

オキシチタニウムフタロシアニンは電子写真特性に優れた材料であるが、更なる分散安定性、感度および画質の向上が望まれている。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、感光層用塗布液の分散安定性がよく、高感度を有し、高品質の画像の得られる電子写真感光体を提供することにある。

[0012]

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層がCuKa特性X線回折におけるブラッグ角(2 θ ± 0 . 2°)が9.0°、14.2°、23.9°および27.1°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンまたはCuKa特性X線回折におけるブラッグ角(2 θ ± 0 . 2°)が7.4°、9.2°、10.4°、11.6°、13.0°、14.3°、15.0°、15.5°、23.4°、24.1°、26.2°および27.2°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有し、かつ無金属フタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体である。

[0013]

本発明に用いられるオキシチタニウムフタロシアニンの構造は、

[0014]

[外]

で表わされる。

[0015]

ただし、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 はC1またはBrを表わし、n、m、1およびkは0~4の整数である。

[0016]

前述したようにオキシチタニウムフタロシアニンには様々な結晶形のものが存在する。本発明者は鋭意検討を重ねた結果、特定の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを感光層用塗布液に含有させることにより、感光層用塗布液の分散安定性が向上することを見い出し、それに伴い高感度を有し、良好な画像を得ることの出来る電子写真感光体を提供することができた。

[0017]

本発明に用いられる無金属フタロシアニンは、特に限定されないが、その添加量はオキシチタニウムフタロシアニンに対し0.1乃至30重量%が好ましく、特には1.0乃至10重量%が好ましい。

[0018]

次に本発明に用いられるオキシチタニウムフタロシアニン結晶の合成例を示す

[0019]

以下、部は重量部を示す。

[0020]

(合成例1)

α-クロルナフタレン100g中、α-フタロジニトリル5.0g、四塩化チタン2.0gを200℃にて3時間加熱撹拌したのち、50℃まで冷却して析出した結晶を濾別、、ジクロロチタニウムフタロシアニンのペーストを得た。次にこれを100℃に加熱したN、N΄ージメチルホルムアミド100mlで撹拌下洗浄、次いで60℃のメタノール100mlで2回洗浄を繰り返し、濾別した。さらに、この得られたペーストを脱イオン水100ml中80℃で1時間撹拌、濾別して青色のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。収量4.3g。

[0021]

この化合物の元素分析値は以下の通りであった。

元素分析値($C_{32}H_{16}N_8$ OTi)

[0022]

【表】

	C	H	N	C 1	
計算値(%)	66.68	2.80	19.44	0.00	
宝測値(%)	66.50	2. 99	19.42	0.47	

次にこの結晶を濃硫酸150gに溶解させ、20℃の脱イオン水1500ml中に撹拌下で滴下して再析出させて濾過し十分に水洗した後、非晶質のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。このようにして得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン4.0gをメタノール100ml中室温(22℃)下、8時間懸濁撹拌処理し、濾別、減圧乾燥して低結晶性のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。次に、このオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにnープチルエーテル40mlを加え、1mmゅのガラスビーズと共にミリング処理を室温(22℃)下20時間行なった。

[0023]

この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明の新規な結晶のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を図1に示す。図1からもわかるように、このオキシチタニウムフタロシアニンは、ブラッグ角(2 θ ± 0.2°)が9.0°、14.2°、23.9°および27.1°に強いピークを有している。

[0024]

(合成例2)

合成例1と同様にして青色のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

[0025]

次にこの結晶を濃硫酸30部に溶解させ、20℃の脱イオン水300部中に撹拌下で滴下して再析出させて濾過し、非晶質のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。このようにして得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン10部に塩化ナトリウム15部とジエチレングリコール7部を混合し、80℃の加熱下で自動乳鉢により60時間ミリング処理を行なった。次に、この処理品に含まれる塩化ナトリウムとジエチレングリコールを完全に除去するために十分な水洗を行なった。これを減圧乾燥した後にシクロヘキサノン200部と直径1mmのガラスビーズを加えて、30分間サンドミルにより処理を行ない、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。このオキシチタニウムフタロシアニン結晶のX線回折図を図2に示す。図2からもわかるようにこのオキシチタニウムフタロシアニンは、ブラッグ角(20±0・2°)が7・4°、9・2°、10・4°、11・6°、13・0°、14・3°、15・5°23・4°、24・1°、26・2°および27・2°に強いビークを有している。

[0026]

なお、本発明におけるX線回折図の測定は $CuK\alpha$ 線を用いて次の条件により行なった。

使用測定器:理学電器製X線回折装置

X線電球: Cu

電圧:50kV

電流: 40mA

スキャン方法:2θ/θスキャン

サンプリング間隔: 0. 020deg.

スタート角度 (2θ) : 3 deg.

ストップ角度(2θ):40 deg.

ダイパージエンススリット: 0.5 deg.

スキャッタリングスリット: 0.5 deg.

レシーピングスリット: 0.3mm

湾曲モノクロメーター使用

[0027]

次に本発明の電子写真感光体の代表的な層構成を図3および図4に基づいて説明する。

[0028]

図3は観光層1が単一層からなり、感光層1が電荷発生物質2と電荷輸送物質 (不図示)を同時に含有している。

[0029]

なお、3は導電性支持体である。

[0030]

図4は感光層1が電荷発生層4と、電荷輸送層5の積層構造をとっており、電荷発生層4が電荷発生物質2を含有している。

[0031]

なお、図4の電荷発生層4と電荷輸送層5の積層関係は上下逆であっても良い

[0032]

本発明の電子写真感光体を製造する場合、導電性支持体3としては導電性を有するものであれば良く、アルミニウム、アルミニウム合金およびステンレスなどの金属あるいは導電層を設けた本来的に導電性のプラスチック、紙などがあげられ、形状としては円筒状またはフィルム状等があげられる。

[0033]

また、導電性支持体3と感光層1の間にはバリヤー機能と接着機能を併せ持つ 下引層を設けることもできる。

[0034]

下引層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド、ニカワ、ゼラチンなどが用いられる。

[0035]

これらは適当な溶剤に溶解して導電性支持体上に塗布されるのが通常である。 その膜厚は 0.2~3.0 μ m である。

[0036]

図3に示すような単一層からなる感光層1を形成させる場合、電荷発生物質2 として本発明のオキシチタニウムフタロシアニンと電荷輸送物質(不図示)を適 当な後記のバインダー樹脂の液状物、例えば溶液中に混合して得られる塗工液を 塗布乾燥することにより得られる。

[0037]

図4に示すような電荷発生層4と電荷輸送層5との積層構造からなる感光層1 の電荷発生層4の形成方法としては、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン 電荷発生物質を適当なバインダー樹脂溶液とともに分散させ、導電性支持体3の 表面に塗布・乾燥することによって得られる。なおこの場合、バインダー樹脂は 無くとも良い。

[0038]

ここで用いられるバインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体樹脂などが主として用いられる。

[0039]

電荷輸送層は主として電荷輸送物質とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた

塗料を塗工乾燥して形成する。

[0040]

用いられる電荷輸送物質としては、各種のトリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物などが挙げられる。

[0041]

またパインダー樹脂としては、上述したものを用いることができる。

[0042]

これらの感光層の塗布方法としては、ディッピング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ピードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法などを用いることができる。

[0043]

感光層が単一層の場合、膜厚は5~40μmが好ましく、特には、10~30μmが好ましい。

[0044]

また、感光層が積層構造の場合、電荷発生層の膜厚は $0.01\sim10\mu$ mが好ましく、特には $0.05\sim5\mu$ mが好ましい、電荷輸送層の膜厚は $5\sim40\mu$ mが好ましく、特には $10\sim30\mu$ mが好ましい。

[0045]

さらにこれらの感光層を外部からの機械的および化学的悪影響から保護するために感光層の表面に薄い保護層として樹脂層や導電性粒子を分散した樹脂層などを設けても良い。

[0046]

本発明の電子写真感光体はレーザービームプリンター、LEDプリンター、C RTプリンターなどのプリンターのみならず、通常の電子写真複写機やその他電子写真応用分野に広く適用することができる。

[0047]

【実施例】

1.10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した酸化チタン粉体50

部、レゾール型フェノール樹脂25部、メチルセロソルブ20部、メタノール5部およびシリコーンオイル(ポリジメチルシロキサンポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量3000)0.002部を、直径1mmのガラスビーズを用いるサンドミル装置で2時間分散して導電層用塗料を調整した。

[0048]

アルミニウムシリンダー(外径30mm×長さ260mm)上に、上記塗料を 浸漬塗布し、140℃で30分間乾燥させて膜厚20μmの導電層を形成した。

[0049]

この上に6-66-610-12四元系共重合ポリアミド樹脂5部をメタノール70部とブタノール25部の混合溶媒に溶解した溶液をディッピング法で塗布 乾燥して膜厚1μmの下引き層を設けた。

[0050]

次に、本発明の合成例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶4部と該オキシチタニウムフタロシアニンに対して1.0重量%のメタルフリーフタロシアニンとポリビニルブチラール樹脂2部をシクロヘキサノン100部に添加し、直径1mmのガラスピーズを用いるサンドミル装置で2時間分散後にこれに100部のメチルエチルケトンを加えて希釈したものを回収して塗工液を得た。これを下引き層上に塗布したものを80℃で10分間乾燥して、膜厚0.15μmの電荷発生層を形成させた。

[0051]

次に下記構造式

[0052]

【外】

で示される化合物10部とビスフェノール2型ポリカーボネート樹脂10部をモ ノクロルベンゼン60部に溶解した溶液を調製し、電荷発生層上にディッピング 法により塗布した。これを110℃の温度で1時間乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。この感光体をレーザービームプリンター[商品名:LBPーSX(キヤノン製)]に装着し、暗部電位が-700(V)になるように帯電設定し、これに波長802nmのレーザー光を照射して-700(V)の電位を-150(V)にするのに必要な光量を測定してその値を感度とした。

[0053]

次に上記電位設定において、感光体の画像評価をベタ白部分の「カブリ」に注 目して行なった。

[0054]

さらに電荷発生層用の分散液の安定性を下記の3つの条件の下、評価した。

- (1)密栓放置
- (2) 開放撹拌(溶剤の蒸発ロスは適宜補充)
- (3) 撹拌槽ー循環ポンプーフェス計ーフィルターからなる循環塗布装置(図5)にて連続運転

評価方法はロ過時ロ紙が目詰まりするか(圧力計が上昇するか)、分散液にアルミニウムシートを浸漬して引き上げ、乾燥膜に粒状付着物が認められるか、で 凝集性の判断を行なった。

[0055]

なお、図5において、6は塗布槽、7は液だめ、8はポンプ、9は圧力計そして10はフィルターを示す。

- 2. 無金属フタロシアニンの含有量が0. 1重量%である以外には実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表1に示す。
- 3. 無金属フタロシアニンの含有量が10.0重量%である以外には実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し評価した。結果を表1に示す。
- 4. 無金属フタロシアニンの含有量が30.0重量%である以外には実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し評価した。結果を表1に示す。
- 5. 6. 7. および8.

オキシチタニウムフタロシアニンとして合成例 2 で得たオキシチタニウムフタロシアニンを用いた以外は実施例 1、2、3 および 4 と同様にして電子写真感光

体を作製し評価した。結果を表1に示す。

9. 無金属フタロシアニンを40重量%とした以外は実施例5と同様にして電子写真感光体を作製し評価した。結果を表1に示す。

[0056]

(比較例1)

無金属フタロシアニンを用いない以外には実施例5と同様にして電子写真感光体を作製し評価した。

[0057]

(比較例2)

オキシチタニウムフタロシアニンとして特開昭62-67094号公報に記載された製造方法で合成したA型オキシチタニウムフタロシアニンを用いた以外は 実施例5と同様にして電子写真感光体を作製し評価した。結果を表1に示す。

[0058]

(比較例3)

オキシチタニウムフタロシアニンとして特開昭 6 1 - 2 3 9 2 4 8 号公報に記載された製造方法で合成したα型オキシチタニウムフタロシアニンを用いた以外は実施例 5 と同様にして電子写真感光体を作製し評価した。結果を表 1 に示す。

[0059]

【表】

表 1

		無金属フタロシアニン	感度	カブ	分 散 安 定 性 (凝集開始までの期間)		
		含量 (%)	(μ J/c m)	ŋ	密栓放置	開放撹拌	循環装置
実	1	1.0	0.23	0	1年超不変	6ヶ月	5ケ月
	2	0.1	0.24	0	同上	5ヶ月	4ケ月
	3	10.0	0.25	0	同上	6ヶ月	5ヶ月
	4	30.0	0.28	0	同上	同上	同上
施	5	1.0	0.30	0	1年超不変	6ヶ月	4ヶ月
<i>(</i> P)	6	0.1	0.27	0	同上	5ヶ月	3ヶ月
	7	10.0	0.30	0	同上	6ヶ月	4ヶ月
	8	30.0	0.35	0	同上	山田	同上
	9	40.0	0.71	Δ	同上	同上	同上
比較例	1		0.27	×	6ヶ月	1.5ヶ月	4 🖯
	2	1.0	0.90	Δ	10ヶ月	3ヶ月	2ヶ月
	3	1.0	0.75	Δ	11 ケ月	3.5 ケ月	3ヶ月

◎:カブリが全く認められない

○:カプリがほとんど認められない

△:カブリがわずかに認められる

×:カブリが全体的に認められる

[0060]

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、非常に分散安定性のよい感光層用分散液を得ることができ、その結果高感度で、高品質の画像の得られる電子写真感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

[図1]

合成例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニンの $CuK\alpha$ 特性X線回折図。

[図2]

合成例 2 で得られたオキシチタニウムフタロシアニンの C u K α 特性 X 線回折 Q Q

[図3]

本発明の電子写真感光体の感光層の構成例(単一層)。

【図4】

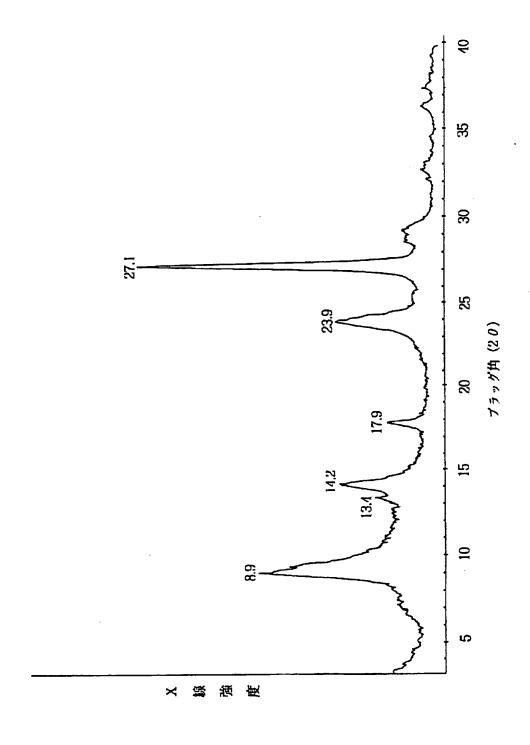
本発明の電子写真感光体の感光層の構成例(積層)。

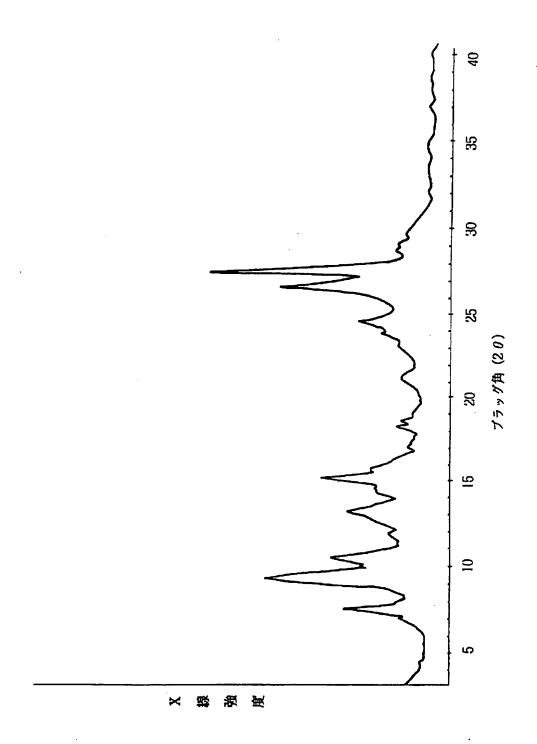
【図5】

実施例および比較例で用いた循環塗布装置の概略図。

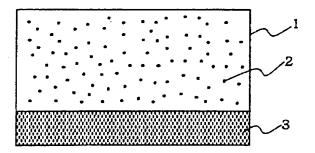
【書類名】 図面

[図1]

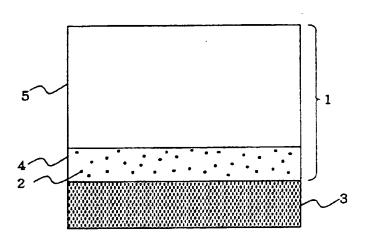




[図3]



[図4]



[図5]

